

c)

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-263007

(43)公開日 平成5年(1993)10月12日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B 67/50	Z	7306-4H		
G 0 3 G 5/06	3 7 1	8305-2H		

審査請求 未請求 請求項の数13(全 22 頁)

(21)出願番号	特願平4-118524	(71)出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂三丁目3番5号
(22)出願日	平成4年(1992)4月13日	(72)発明者	大門 克己 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所内
(31)優先権主張番号	特願平3-122812	(72)発明者	額田 克己 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所内
(32)優先日	平3(1991)4月26日	(72)発明者	今井 彰 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所内
(33)優先権主張国	日本(J P)	(74)代理人	弁理士 渡部 剛
(31)優先権主張番号	特願平4-27450		
(32)優先日	平4(1992)1月20日		
(33)優先権主張国	日本(J P)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ヒドロキシガリウムフタロシアニンの新規な結晶、その新規な結晶よりなる光導電材料およびそれを用いた電子写真感光体

(57)【要約】

【目的】 ヒドロキシガリウムフタロシアニンの新規な結晶、それを用いた光導電材料、および優れた電子写真特性を有する電子写真感光体を提供する。

【構成】 ヒドロキシガリウムフタロシアニンの新規な結晶は、X線回折スペクトルにおけるブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )のi)  $7.5^\circ$ 、 $9.9^\circ$ 、 $12.5^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $18.6^\circ$ 、 $25.1^\circ$  および  $28.3^\circ$ 、ii)  $7.7^\circ$ 、 $16.5^\circ$ 、 $25.1^\circ$  および  $26.6^\circ$ 、iii)  $7.9^\circ$ 、 $16.5^\circ$ 、 $24.4^\circ$  および  $27.6^\circ$ 、iv)  $7.0^\circ$ 、 $7.5^\circ$ 、 $10.5^\circ$ 、 $11.7^\circ$ 、 $12.7^\circ$ 、 $17.3^\circ$ 、 $18.1^\circ$ 、 $24.5^\circ$ 、 $26.2^\circ$  および  $27.1^\circ$ 、v)  $6.8^\circ$ 、 $12.8^\circ$ 、 $15.8^\circ$  および  $26.0^\circ$  またはvi)  $7.4^\circ$ 、 $9.9^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $26.2^\circ$  および  $28.2^\circ$  に強い回折ピークを有する。電子写真感光体は上記の結晶を光導電材料とする感光層を有している。また、感光層の結着樹脂としては、ポリビニルアセタール系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、フェノキシ樹脂または変性エーテル型ポリエステル樹脂が好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $7.5^\circ$ 、 $9.9^\circ$ 、 $12.5^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $18.6^\circ$ 、 $25.1^\circ$ および $28.3^\circ$ に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶。

【請求項2】 X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $7.7^\circ$ 、 $16.5^\circ$ 、 $25.1^\circ$ および $26.6^\circ$ に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶。

【請求項3】 X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $7.9^\circ$ 、 $16.5^\circ$ 、 $24.4^\circ$ および $27.6^\circ$ に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶。

【請求項4】 X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $7.0^\circ$ 、 $7.5^\circ$ 、 $10.5^\circ$ 、 $11.7^\circ$ 、 $12.7^\circ$ 、 $17.3^\circ$ 、 $18.1^\circ$ 、 $24.5^\circ$ 、 $26.2^\circ$ および $27.1^\circ$ に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶。

【請求項5】 X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $6.8^\circ$ 、 $12.8^\circ$ 、 $15.8^\circ$ および $26.0^\circ$ に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶。

【請求項6】 X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $7.4^\circ$ 、 $9.9^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $26.2^\circ$ および $28.2^\circ$ に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶またはこれらの結晶の2種以上よりなる電子写真感光体用光導電材料。

【請求項8】 請求項1～6のいずれかに記載のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶またはこれらの結晶の2種以上を含有する感光層を導電性支持体上に被覆してなる電子写真感光体。

【請求項9】 感光層には、請求項1に記載のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を含有する請求項8に記載の電子写真感光体。

【請求項10】 感光層には、結着樹脂としてポリビニルアセタール系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、フェノキシ樹脂および変性エーテル型ポリエステル樹脂から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項8に記載の電子写真感光体。

【請求項11】 ポリビニルアセタール系樹脂がポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂および部分アセタール化ポリビニルブチラール樹脂から選ばれる1種または2種以上よりなる請求項10に記載の電子写真感光体。

【請求項12】 塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体が塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ヒドロキシル変性塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体およびカルボキシル変性

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体から選ばれる1種または2種以上よりなる請求項10に記載の電子写真感光体。

【請求項13】 感光層は電荷発生層および電荷輸送層が順次積層された積層構造からなり、前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶および前記結着樹脂を上記電荷発生層に含有することを特徴とする請求項10に記載の電子写真感光体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光導電材料として有用なヒドロキシガリウムフタロシアニンの新規な結晶、その製造方法、その新規な結晶よりなる光導電材料およびそれを用いた電子写真感光体に関し、電子写真感光体については、特に感光層を構成する電荷発生材料と結着樹脂に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】フタロシアニン化合物は、塗料、印刷インキ、触媒あるいは電子材料として有用な材料であり、特に近年は電子写真感光体用材料、光記録用材料および光電変換材料として広範に検討がなされている。電子写真感光体についてみると、近年、従来提案された有機光導電材料の感光波長域を近赤外線半導体レーザーの波長( $780 \sim 830 \text{ nm}$ )にまで伸ばし、レーザープリンター等のデジタル記録用感光体として使用することの要求が高まっており、この観点から、スクエアリウム化合物(特開昭49-105536号および同58-21416号公報)、トリフェニルアミン系トリスアゾ化合物(特開昭61-151659号公報)、フタロシアニン化合物(特開昭48-34189号および同57-148745号公報)等が、半導体レーザー用光導電材料として提案されている。

【0003】半導体レーザー用感光材料として有機光導電材料を使用する場合は、まず、感光波長域が長波長まで伸びていること、次に、形成される感光体の感度、耐久性がよいことなどが要求される。前記の有機光導電材料はこれらの諸条件を十分に満足するものではない。これらの欠点を克服するために、前記の有機光導電材料について、結晶型と電子写真特性の関係が検討されており、特にフタロシアニン化合物については多くの報告がなされている。

【0004】一般に、フタロシアニン化合物は、製造方法、処理方法の違いにより、幾つかの結晶型を示し、この結晶型の違いはフタロシアニン化合物の光電変換特性に大きな影響を及ぼすことが知られている。フタロシアニン化合物の結晶型については、例えば、銅フタロシアニンについてみると、安定系の $\beta$ 型以外に、 $\alpha$ 、 $\pi$ 、 $x$ 、 $\rho$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 等の結晶型が知られており、これらの結晶型は、機械的歪力、硫酸処理、有機溶剤処理および熱処理等により、相互に転移が可能であることが知られて

10

20

30

40

50

いる(例えば米国特許第2,770,629号、同第3,160,635号、同第3,708,292号および同第3,357,989号明細書)。また、特開昭50-38543号公報等には、銅フタロシアニンの結晶型の違いと電子写真感度との関係について記載されている。さらにまた、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの結晶型と電子写真特性との関係についてみると、特開平1-221459号公報には、アシッドベースティング法によって得られた結晶について記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のヒドロキシガリウムフタロシアニンの結晶型に限らず、従来提案されているフタロシアニン化合物は、感光材料として使用した場合、光感度と耐久性の点で未だ十分満足できるものではない。さらに、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶は、結着樹脂中に分散して使用する際の分散性や分散液の塗布性が悪く、感光体として利用する場合、光感度や電荷保持性に問題があり、また画質上もカブリや黒点等の欠陥を生じ、十分満足できる特性を具備してなかった。したがって、光導電材料としてフタロシアニン化合物の特長を活かしつつ、光感度、耐久性、電荷保持性、塗布性、画質特性等が改善された新たなフタロシアニン化合物結晶の開発が望まれていた。

【0006】本発明は、従来の技術における上述のような問題点に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの新規な結晶を提供することにある。また、本発明の他の目的は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの新規な結晶よりなる光感度と耐久性に優れた光導電材料、および高感度特性を有し、電荷保持性が良好で、光導電材料の塗布性が改善され、画質欠陥の少ない電子写真感光体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意研究を重ねた結果、合成によって得られたヒドロキシガリウムフタロシアニンに特定の処理を施すことによって、光導電材料として高い感度と耐久性を有する新規な結晶が得られることを見出し、さらに、この新規な結晶と特定の結着樹脂とを感光層に含有する電子写真感光体は、その作製時に結晶の分散性や分散液の塗布性を損なうことなく、一層優れた光感度特性を有し、電荷保持特性が良好で、画質欠陥が少ないことを見出して、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、X線回折スペクトルにおけるブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )のi)  $7.5^\circ$ 、 $9.9^\circ$ 、 $12.5^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $18.6^\circ$ 、 $25.1^\circ$  および  $28.3^\circ$ 、ii)  $7.7^\circ$ 、 $16.5^\circ$ 、 $25.1^\circ$  および  $26.6^\circ$ 、iii)  $7.9^\circ$ 、 $16.5^\circ$ 、 $24.4^\circ$  および  $27.6^\circ$ 、iv)  $7.0^\circ$ 、 $7.5^\circ$ 、 $10.5^\circ$ 、 $11.7^\circ$ 、 $12.7^\circ$ 、

$17.3^\circ$ 、 $18.1^\circ$ 、 $24.5^\circ$ 、 $26.2^\circ$  および  $27.1^\circ$ 、v)  $6.8^\circ$ 、 $12.8^\circ$ 、 $15.8^\circ$  および  $26.0^\circ$  または vi)  $7.4^\circ$ 、 $9.9^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $26.2^\circ$  および  $28.2^\circ$  にそれぞれ強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニンの新規な結晶にある。本発明は、また、上記i)~vi)のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の少なくとも1種以上からなる電子写真感光体用光導電材料にある。本発明は、さらに、上記i)~vi)のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を少なくとも1種以上含有する感光層を導電性支持体上に被覆してなる電子写真感光体であり、感光層はヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶ならびにポリビニルアセタール系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、フェノキシ樹脂および変性エーテル型ポリエステル樹脂から選ばれる少なくとも1種よりなる結着樹脂を含有する電荷発生層と電荷輸送層とを順次積層した積層構造のものが特に好ましい。

【0009】以下、本発明を詳述する。光導電材料として有用な本発明のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶は、いずれも新規な結晶であり、次のようにして製造することができる。例えば、公知の合成方法で製造されるクロロガリウムフタロシアニンを酸もしくはアルカリ性溶液中で加水分解するかまたはアシッドベースティングを行ってヒドロキシガリウムフタロシアニンを合成する。次いで、得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を、直接溶剤処理するかあるいはアシッドベースティング処理等の非晶化処理またはボールミル、乳鉢、サンドミル、ニーダー、アトライター等により機械的に粉碎した後に溶剤処理することによって製造することができる。必要に応じて粉碎の際に、食塩、ばう硝等の磨砕助剤をヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶に対し0.5倍~20倍、好ましくは1~10倍用いると、非常に効率よく、粒径の整った結晶型に転移させることが可能となる。

【0010】上記した各処理条件の相違によりヒドロキシガリウムフタロシアニンの結晶型が異なることもあるが、溶剤処理において用いる溶剤としては、例えば次のようなものが例示される。

i) X線回折スペクトルにおけるブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の  $7.5^\circ$ 、 $9.9^\circ$ 、 $12.5^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $18.6^\circ$ 、 $25.1^\circ$  および  $28.3^\circ$  に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を製造する際に使用する溶剤は、アミド類(N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等)、エステル類(酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸iso-アミル等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルiso-ブチルケトン等)などがあげられる。

【0011】ii) X線回折スペクトルにおけるブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の  $7.7^\circ$ 、 $16.5^\circ$ 、 $25.1^\circ$ 、

1° および 26. 6° に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を製造する際に使用する溶剤は、アルコール類（メタノール、エタノール等）、多価アルコール類（エチレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール等）、スルホキシド類（ジメチルスルホキシド等）、芳香族類（トルエン、クロロベンゼン等）などがあげられる。

iii) X線回折スペクトルにおけるブラッグ角 ( $2\theta \pm 0. 2^\circ$ ) の 7. 9°、16. 5°、24. 4° および 27. 6° に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を製造する際に使用する溶剤は、アミド類（N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等）、有機アミン類（ピリジン、ピペリジン等）、スルホキシド類（ジメチルスルホキシド等）などがあげられる。

iv) X線回折スペクトルにおけるブラッグ角 ( $2\theta \pm 0. 2^\circ$ ) の 7. 0°、7. 5°、10. 5°、11. 7°、12. 7°、17. 3°、18. 1°、24. 5°、26. 2° および 27. 1° に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を製造する際に使用する溶剤は、芳香族アルコール類（ベンジルアルコール等）などがあげられる。

v) X線回折スペクトルにおけるブラッグ角 ( $2\theta \pm 0. 2^\circ$ ) の 6. 8°、12. 8°、15. 8° および 26. 0° に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を製造する際に使用する溶剤は、多価アルコール類（エチレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール等）などがあげられる。

vi) X線回折スペクトルにおけるブラッグ角 ( $2\theta \pm 0. 2^\circ$ ) の 7. 4°、9. 9°、25. 0°、26. 2° および 28. 2° に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を製造する際に使用する溶剤は、アミド類（N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸iso-アミル等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルiso-ブチルケトン等）などがあげられる。各ヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を製造する際に使用する溶剤は、それらの2種以上混合した混合系または水とそれらの溶剤との混合系などであってもよい。

【0012】本発明によれば、ヒドロキシガリウムフタロシアンを所定の溶剤と接触させることにより、X線回折スペクトルにおける所定のブラッグ角に強い回折ピークを有する各ヒドロキシガリウムフタロシアン結晶が製造される。このような溶剤処理としては、例えば、通常の再結晶処理だけでなく、前述のヒドロキシガリウムフタロシアンの合成の過程ないしその合成後に、精製溶媒として用いられる一般の有機溶媒で処理したヒドロキシガリウムフタロシアンを洗浄、湿式粉碎、浸漬、懸濁攪拌等の処理操作があげられる。すなわち、ヒ

ドロキシガリウムフタロシアンの所定の結晶型を製造するには、これらの処理操作の少なくとも1つでヒドロキシガリウムフタロシアンを溶剤処理する必要がある。上記各 i) ~ v i) に示した溶剤以外の有機溶媒を用いて洗浄または湿式粉碎すると、それぞれ各 i) ~ v i) に示したヒドロキシガリウムフタロシアンの所定の結晶型が保持または所定の結晶型に転移しないこともあり得る。溶剤処理条件としては、ヒドロキシガリウムフタロシアン1部に対する溶剤の使用量は1~200部、好ましくは10~100部の範囲が適当であり、処理温度は0~150℃、好ましくは室温~100℃である。また、溶剤処理は適当な容器中で放置または攪拌しながら行ってもよい。さらには、所定の溶剤を用いてボールミル、乳鉢、サンドミル、ニーダー、アトライター等により湿式粉碎してもよく、粉碎の際に、食塩、ばう硝等の無機化合物や、ガラスビーズ、スチールビーズ、アルミナビーズ等の磨砕メディアを用いてもよい。以上のような溶剤処理により、さらに結晶性が良好で、粒径の整ったヒドロキシガリウムフタロシアンの好ましい新規な結晶を製造することができる。

【0013】次に、上記溶剤処理で製造されるヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を感光層における光導電材料として使用する電子写真感光体について説明する。本発明の電子写真感光体は、感光層が単層構造のものであってもあるいは電荷発生層と電荷輸送層とに機能分離された積層構造のものであってもよい。感光層が積層構造を有する場合において、電荷発生層は上記ヒドロキシガリウムフタロシアン結晶および結着樹脂から構成される。図1ないし図4は、本発明の電子写真感光体を模式的に示す断面図である。図1において、電荷発生層1およびその上に積層された電荷輸送層2からなる感光層が導電性支持体3上に被覆されている。図2において、電荷発生層1と導電性支持体3の間に下引層4が介在しており、また、図3においては、感光層の表面に保護層5が被覆されている。さらに、図4においては、下引層4と保護層5の両者が積層されている。以下、単層構造からなる感光層の説明を途中に加えながら、上記層1~5について詳細に説明する。

【0014】本発明の電子写真感光体における電荷発生層1は、結着樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に前記ヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を分散させて塗布液を調製し、それを導電性支持体3上に塗布することによって形成される。使用する結着樹脂は広範な樹脂から選択することができる。好ましい結着樹脂としては、例えば、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ブチラールの一部がホルマールやアセトアセタール等で変性された部分アセタール化ポリビニルブチラール樹脂等のポリビニルアセタール系樹脂、ポリアリレート樹脂（ビスフェノールAとフタル酸の重縮合体等）、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、変性エーテ

ル型ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、セルロース系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、カゼインや、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ヒドロキシ変性塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、カルボキシ変性塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マイレン酸共重合体等の塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アルキッド樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂等の絶縁性樹脂をあげることができる。また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレン等の有機光導電性ポリマーから選択することもできる。しかし、これらの絶縁性樹脂あるいは有機光導電性ポリマーに限定されるものではない。また、これらの結着樹脂は単独または2種以上混合して用いることができる。

【0015】結着樹脂を溶解する溶媒としては、下引層4を溶解しないものから選択するのが好ましい。具体的な有機溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等の環状または鎖状のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエチレン、トリクロロエチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類、リグロイン等の鉱油、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族ハロゲン化炭化水素類などを単独または2種以上混合して用いることができる。

【0016】前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶と結着樹脂との配合比(重量)は、40:1~1:20、好ましくは10:1~1:10の範囲である。ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の比率が高すぎる場合には塗布液の安定性が低下し、一方、低すぎる場合には感光体の感度が低下するので、上記範囲に設定するのが好ましい。ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を分散させる方法としては、ボールミル分散法、アトライター分散法、サンドミル分散法等の通常の方法を採用することができる。この際、粒子を0.5μm以下、好ましくは0.3μm以下、さらに好ましくは0.15μm

以下の粒子サイズに微細化することが有効である。また、分散によってヒドロキシガリウムフタロシアニンの結晶型が変化しない条件が必要とされるが、本発明者等は上記の分散法のいずれを採用しても分散前と結晶型が変化していないことを確認している。

【0017】塗布液の塗布は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、エアードナイフコーティング法、カーテンコーティング法等のコーティング法を採用することができる。また、塗布液の乾燥は、室温における指触乾燥後、30~200℃の温度で5分~2時間の範囲で静止または送風下で加熱乾燥するのが好ましい。そして、電荷発生層1の膜厚は、通常0.05~5μm、好ましくは0.2~2.0μmが適当である。

【0018】本発明においては、前記した結晶のうち、光感度、耐久性等の点から、X線回折スペクトルにおけるブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の7.5°、9.9°、12.5°、16.3°、18.6°、25.1°および28.3°に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を選択することが好ましい。また、前記した結着樹脂のうち、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を結着樹脂に分散する際の分散性、分散液の塗布性や感光体の感度特性、電荷保持特性、画質特性等の点から、ポリビニルアセタール系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、フェノキシ樹脂および変性エーテル型ポリエステル樹脂から選ばれる少なくとも1種より選択することが好ましい。さらに、かかるヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶と結着樹脂とを組み合わせると、電子写真感光体の写真特性が特に優れているので好ましい。

【0019】本発明の電子写真感光体における電荷輸送層2は、電荷輸送材料を適当な結着樹脂中に含有させて形成される。電荷輸送材料としては、2,5-ビス-(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール誘導体、1,3,5-トリフェニルピラゾリン、1-[ビリジル-(2)]-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン等のピラゾリン誘導体、トリフェニルアミン、ジベンジルアニリン等の芳香族第三級モノアミノ化合物、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス-(m-トリル)ベンジジン等の芳香族第三級ジアミノ化合物、3-(p-ジエチルアミノフェニル)-5,6-ジ-(p-メトキシフェニル)-1,2,4-トリアジン等の1,2,4-トリアジン誘導体、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド2,2'-ジフェニルヒドラゾン等のヒドラゾン誘導体、2-フェニル-4-スチリルキナゾリン等のキナゾリン誘導体、6-ヒドロキシ-2,3-ジ-(p-メトキシフェニル)ベン

ゾフラン等のベンゾフラン誘導体、p-(2,2-ジフェニルビニル)-N,N-ジフェニルアニリン等の $\alpha$ -スチルベン誘導体、トリフェニルメタン誘導体、Journal of Imaging Science, 29, 7~10 (1985)に記載されているエナミン誘導体、カルバゾール、N-エチルカルバゾール、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリグリシジルカルバゾール、ポリ- $\alpha$ -カルバゾールエチルグルタメートおよびその誘導体、さらには、アントラセン、ピレン、フェナントレン等の多環芳香族化合物、インドール、イミダゾール等の含窒素複素環化合物、ポリビニルアントラセン、ポリ-9-ビニルフェニルアントラセン、ポリビニルピレン、ポリビニルアクリジン、ポリビニルアセナフチレン、ピレン-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾール-ホルムアルデヒド樹脂等の公知の電荷輸送材料を用いることができるが、これらに限定されるものではない。また、これらの電荷輸送材料は単独または2種以上混合して用いられ、電荷輸送材料が光導電性ポリマーの場合はそれ自体で層を形成してもよい。

【0020】電荷輸送層2を形成する結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、シリコン樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、スチレン-アルキッド樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール樹脂等、前記電荷発生層1に使用されるものと同様の樹脂が使用できる。電荷輸送層2は、上記電荷輸送材料と結着樹脂および前記電荷発生層1を形成する際に用いる有機溶媒と同様のものを用いて塗布液を調製した後、前記したコーティング法と同様の手段により塗布液を電荷発生層1上に塗布して形成することができる。その際、電荷輸送材料と結着樹脂との配合比(重量)は、10:1~1:5が好ましい。また、電荷輸送層2の膜厚は、一般的には5~50 $\mu$ m程度、好ましくは10~30 $\mu$ mが適当である。

【0021】本発明の感光層が単層構造からなる場合においては、感光層は前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶が電荷輸送材料および結着樹脂に分散された光導電層よりなる。電荷輸送材料および結着樹脂は感光層が積層構造からなる場合と同様なものが使用され、前記と同様の方法に従って光導電層が形成される。その場合、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶および結着樹脂は、前記と同様の理由により、それぞれX線回折スペクトルにおけるブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の7.5°、9.9°、12.5°、16.3°、18.6

°、25.1°および28.3°に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶およびポリビニルアセタール系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、フェノキシ樹脂および変性エーテル型ポリエステル樹脂から選ばれる少なくとも1種より選択することが最も好ましい。感光層が単層構造からなる場合、電荷輸送材料と結着樹脂との配合比(重量)は1:20~5:1、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶と電荷輸送材料との配合比(重量)は1:10~10:1程度に設定するのが好ましい。

【0022】導電性支持体3としては、電子写真感光体として使用することが可能なものならば、いかなるものも使用することができる。具体的には、アルミニウム、ニッケル、クロム、ステンレス鋼等の金属類、アルミニウム、チタニウム、ニッケル、クロム、ステンレス、金、バナジウム、酸化スズ、酸化インジウム、ITO等の薄膜を被覆したプラスチックフィルムなどあるいは導電性付与剤を塗布または含浸させた紙、プラスチックフィルムなどがあげられる。これらの導電性支持体3は、ドラム状、シート状、プレート状等、適宜の形状のものとして使用されるが、これらに限定されるものではない。さらに必要に応じて、導電性支持体3の表面は、画質に影響のない範囲で各種の処理を行ってもよく、例えば、表面の酸化処理や薬品処理および着色処理または砂目立て等の乱反射処理などを施してもよい。

【0023】本発明においては、導電性支持体3と感光層の間にさらに下引層4が介在してもよい。この下引層4は、感光層の帯電時において導電性支持体3から感光層への不必要な電荷の注入を阻止するために有効であり、感光層の帯電性を高める作用がある。また、感光層と導電性支持体3との密着性を高める作用があり、場合によっては、導電性支持体3の光の反射光を防止する等の作用もある。上記下引層4を形成する材料としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、ニトロセルロース等のセルロースエステル樹脂、セルロースエーテル樹脂、カゼイン、ゼラチン、ポリグルタミン酸、澱粉、スターチアセテート、アミノ澱粉、ジルコニウムキレート化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物等の有機ジルコニウム化合物、チタニルキレート化合物、チタニルアルコキシド化合物等の有機チタニル化合物、シランカップリング剤などがあげられる。下引層4を形成するときに採用する塗布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティン

グ法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法があげられる。下引層4の膜厚は、0.01~10 $\mu$ m、好ましくは0.05~2 $\mu$ mが適当である。

【0024】本発明は、さらに必要に応じて、感光層の表面に保護層5を被覆してもよい。この保護層5は、積層構造からなる感光層の帯電時の電荷輸送層2の化学的変質を防止すると共に、感光層の機械的強度を改善するために被覆される。上記保護層5は導電性材料を適当な結着樹脂中に含有させて形成される。導電性材料としては、ジメチルフェロセン等のメタロセン化合物、N、N'-ジフェニル-N、N'-ビス-(m-トリル)ベンジジン等の芳香族アミノ化合物、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化チタン、酸化インジウム、酸化スズ-酸化アンチモン等の金属酸化物などを用いることができるが、これらに限定されるものではない。また、この保護層5に用いる結着樹脂としては、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルケトン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアクリルアミド樹脂等の公知の樹脂を用いることができる。上記保護層5はその電気抵抗が10<sup>9</sup>~10<sup>14</sup> $\Omega \cdot \text{cm}$ となるように構成することが好ましい。電気抵抗が10<sup>14</sup> $\Omega \cdot \text{cm}$ より高くなると残留電位が上昇しカブリの多い複写物となってしまう、一方、10<sup>9</sup> $\Omega \cdot \text{cm}$ より低くなると画像のボケ、解像力の低下が生じてしまう。また、保護層は像露光に照射される光の透過を実質上妨げないように構成されなければならない。保護層5を形成する際に採用する\*

ヒドロキシガリウムフタロシアニンの分子式



元素分析	C	H	N	Cl
計算値	64.14	2.86	18.70	—
実測値	62.06	2.67	17.62	0.46

#### 【0027】合成例2

合成例1で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を自動乳鉢にて5.5時間粉碎し、非晶質のヒドロキシガリウムフタロシアニンを得た。その粉末X線回折図を図7に示す。

#### 【0028】実施例1

合成例1で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶0.5部をジメチルホルムアミド15部および直径1mmのガラスビーズ30部と共に24時間ミリングし

\*塗布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を用いることができる。この保護層5の膜厚は、0.5~20 $\mu$ m、好ましくは1~10 $\mu$ mが適当である。

#### 【0025】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。なお、実施例および比較例において、「部」は重量部を意味する。

ヒドロキシガリウムフタロシアニンの合成例

クロロガリウムフタロシアニンの合成

1,3-ジイミノイソインドリン30部および三塩化ガリウム9.1部をキノリン230部中に添加し、200℃において3時間反応させた後、生成物を濾別した。次いで、アセトン、メタノールで洗浄し、湿ケーキを乾燥してクロロガリウムフタロシアニン結晶28部を得た。

#### 【0026】合成例1

上記のクロロガリウムフタロシアニン結晶3部を濃硫酸60部に0℃にて溶解後、この溶液を5℃の蒸留水450部中に滴下して結晶を析出させた。蒸留水、希アンモニア水等で洗浄後、乾燥してヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶2.5部を得た。その粉末X線回折図を図5に示す。参考データとして、上記のようにして得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶のIRスペクトルを図6、元素分析値(%)を下記の表1にそれぞれ示す。

#### 【表1】

た後、結晶を分離した。次いで、メタノールで洗浄後、乾燥してヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶0.4部を得た。その粉末X線回折図を図8に示す。参考データとして、上記のようにして得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶のIRスペクトルを図9、可視・赤外域吸収スペクトルを図10に、元素分析値(%)を下記の表2にそれぞれ示す。

#### 【表2】

元素分析	C	H	N	Cl
計算値	64.14	2.86	18.70	——
実測値	63.26	2.77	18.44	0.33

## 【0029】実施例2

洗浄液を酢酸n-ブチルに代えた以外は、実施例1と同様の処理を行い、ヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を0.4部を得た。その粉末X線回折図を図11に示す。なお、IRスペクトルは図9と同じであった。

## 【0030】実施例3

合成例2で得られたヒドロキシガリウムフタロシアン結晶1.2部を酢酸n-ブチル15部と共に100℃にて7時間攪拌した後、結晶を分離した。次いで、酢酸n-ブチルで洗浄後、乾燥してヒドロキシガリウムフタロシアン結晶1.0部を得た。その粉末X線回折図を図12に示す。

## 【0031】実施例4

合成例2で得られたヒドロキシガリウムフタロシアン結晶1.2部をメチルエチルケトン15部と共に60℃にて7時間攪拌した後、結晶を分離した。次いで、メチルエチルケトンで洗浄後、乾燥してヒドロキシガリウムフタロシアン結晶1.0部を得た。その粉末X線回折図を図13に示す。

## 【0032】実施例5

溶剤および洗浄液をそれぞれジメチルスルホキシドおよび酢酸n-ブチルに代えた以外は、実施例1と同様の処理を行い、ヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を0.4部を得た。その粉末X線回折図を図14に示す。

## 【0033】実施例6

合成例1で得られたヒドロキシガリウムフタロシアン結晶0.5部を、クロロベンゼン15部に添加し、室温にて17時間攪拌した後、結晶を分離した。次いで、メタノールで洗浄後、乾燥してヒドロキシガリウムフタロシアン結晶0.4部を得た。その粉末X線回折図を図15に示す。

## 【0034】実施例7

合成例2で得られたヒドロキシガリウムフタロシアン結晶0.5部をメタノール15部および直径1mmのガラスビーズ30部と共に24時間ミリングした後、結晶を分離し、乾燥してヒドロキシガリウムフタロシアン結晶0.4部を得た。その粉末X線回折図は図15と同様であった。

## 【0035】実施例8

合成例2で得られたヒドロキシガリウムフタロシアン結晶0.5部をジメチルスルホキシド15部および直径1mmのガラスビーズ30部と共に24時間ミリングした後、結晶を分離した。次いで、メタノールで洗浄後、

乾燥してヒドロキシガリウムフタロシアン結晶0.4部を得た。その粉末X線回折図を図16に示す。

## 10 【0036】実施例9

溶剤をビペリジンに代えた以外は、実施例8と同様の処理を行い、ヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を0.4部を得た。その粉末X線回折図は図16と同様であった。

## 【0037】実施例10

溶剤をベンジルアルコールに代えた以外は、実施例8と同様の処理を行い、ヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を0.4部を得た。その粉末X線回折図を図17に示す。また、合成例1で得られたヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を、同様にベンジルアルコールで処理して得られるヒドロキシガリウムフタロシアン結晶の粉末X線回折図は図17と同様であった。

## 【0038】実施例11

合成例1で得られたヒドロキシガリウムフタロシアン結晶0.5部をエチレングリコール5部に添加し、100℃にて7時間攪拌した後、結晶を分離した。次いで、メタノールで洗浄後、乾燥してヒドロキシガリウムフタロシアン結晶0.4部を得た。その粉末X線回折図を図18に示す。

## 30 【0039】実施例12

合成例1で得られたヒドロキシガリウムフタロシアン結晶1部を、ジメチルホルムアミド18部および直径1/8インチのスチールショット200部と共にアトライターにて16時間ミリングした後、結晶を分離した。次いで、酢酸n-ブチルで洗浄後、乾燥してヒドロキシガリウムフタロシアン結晶0.9部を得た。その粉末X線回折図を図19に示す。また、可視・赤外域吸収スペクトルを図20に示す。

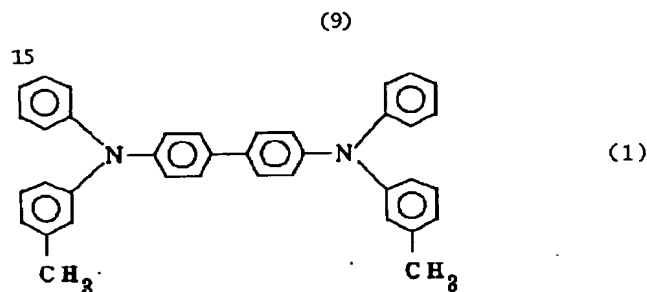
## 【0040】実施例13~22

40 X線回折図がそれぞれ図8、11~19に示すヒドロキシガリウムフタロシアン結晶0.1部をポリビニルブチラール（積水化学社製：エスレックBM-S）1部およびシクロヘキサノン10部と混合し、ガラスビーズと共にペイントシェーカーで1時間処理して上記結晶が分散した塗布液を調製した。次いで、アルミニウム基板を導電性支持体3として、その上に上記塗布液を浸漬コーティング法で塗布し、100℃において5分間加熱乾燥して膜厚0.2μmの電荷発生層1を形成した。

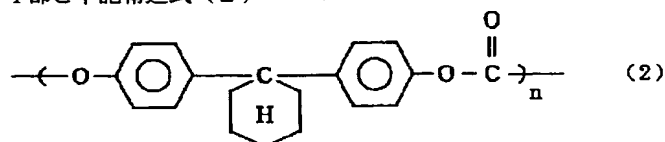
## 【0041】次に、下記構造式（1）

50 【化1】





で示されるN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス- \*【化2】  
(m-トリル)ベンジジン1部と下記構造式(2) \*



Mw=39000 (粘度平均分子量)

で示されるポリ[1,1-ジ(p-フェニレン)シクロヘキサンカーボネート]1部をクロロベンゼン8部に溶解し、得られた塗布液を電荷発生層1が形成されたアルミニウム基板上に浸漬コーティング法で塗布し、120℃において1時間加熱乾燥して膜厚20μmの電荷輸送層2を形成した。

【0042】作製された電子写真感光体について、常温常湿(20℃、40%RH)、低温低湿(10℃、15%RH)および高温高湿(28℃、80%RH)の各環境下に、静電複写紙試験装置(川口電機製:エレクトロスタティックアナライザーEPA-8100)を用いて、下記の電子写真特性を測定した。

$V_{00P}$ : -6.0KVのコロナ放電を行って負帯電させた1秒後の表面電位。

$E_{1/2}$ : バンドパスフィルターを用いて800nmに分光した光を照射し、その表面電位が初期電位の1/2になる露光量。

$V_{RP}$ : 50 erq/cm<sup>2</sup>の白色光を0.5秒照射した後の

表面電位。

$\Delta E_{1/2}^*$ : 各環境下で測定した $E_{1/2}$ の環境間における変動量。

20  $\Delta V_{00P}$ : 上記帯電、露光を1000回繰り返した後の $V_{00P}$ と初期の $V_{00P}$ の変動量。

$\Delta E_{1/2}$ : 上記帯電、露光を1000回繰り返した後の $E_{1/2}$ と初期の $E_{1/2}$ の変動量。

$\Delta V_{RP}$ : 上記帯電、露光を1000回繰り返した後の $V_{RP}$ と初期の $V_{RP}$ の変動量。

それらの測定結果を表3に示す。

【0043】比較例1

合成例1で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン0.1部を用いた以外は、実施例13と同様にして電子写真感光体を作製し、同様にして電子写真特性の測定を行った。その結果を下記の表3に示す。

【0044】

【表3】

	電荷発生層 使用する 結晶	初期 V <sub>DDP</sub> (V)	特性 E <sub>1/2</sub> (erg/cm <sup>2</sup> )	環境安定性 E <sup>*</sup> <sub>1/2</sub> (erg/cm <sup>2</sup> )	安定性・耐久性		
					ΔV <sub>DDP</sub> (V)	ΔE <sub>1/2</sub> (erg/cm <sup>2</sup> )	ΔV <sub>RP</sub> (V)
実施例13	実施例1 (図8)	-800	2.1	0.1	25	0.3	10
14	実施例2 (図11)	-800	2.1	0.1	25	0.3	9
15	実施例3 (図12)	-790	2.2	0.1	30	0.3	10
16	実施例4 (図13)	-780	2.2	0.1	25	0.3	9
17	実施例5 (図14)	-770	2.2	0.1	25	0.3	10
18	実施例6 (図15)	-830	2.5	0.1	30	0.1	10
19	実施例8 (図16)	-790	2.5	0.1	25	0.1	9
20	実施例10 (図17)	-750	3.4	0.1	30	0.1	13
21	実施例11 (図18)	-830	2.8	0.1	20	0.1	11
22	実施例12 (図19)	-810	2.1	0.1	25	0.3	10
比較例1	合成例1 (図5)	-750	4.2	0.2	100	0.2	19

## 【0045】実施例23

アルミニウム基板上にアルコール可溶性ナイロン樹脂  
(大日本インキ化学社製：ラッカマイドL-5003)  
1部とメタノール10部からなる溶液を浸漬コーティ  
ング法で塗布し、120℃において10分間加熱乾燥して  
膜厚0.5μmの下引層4を形成した。次いで、実施例  
1で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶1  
部を、部分アセトアセタール化ポリビニルブチラール樹  
脂(積水化学社製：エスレックBXL)1部および酢  
酸n-ブチル100部と混合し、ガラスビーズと共にベ  
イントシェーカーで1時間処理して樹脂溶液中に分散さ  
せた。得られた塗布液を浸漬コーティング法で上記下引  
層4上に塗布し、100℃において10分間加熱乾燥し

て膜厚0.15μmの電荷発生層1を形成した。なお、  
分散後の上記ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の  
結晶型はX線回折によって分散前の結晶型と比較して変  
化していないことを確認した。

【0046】次に、構造式(1)で示されるN, N'-  
ジフェニル-N, N'-ビス-(m-トリル)ベンジ  
ン2部と構造式(2)で示されるポリ[1, 1-ジ  
(p-フェニレン)シクロヘキサンカーボネート]3部  
をクロロベンゼン20部に溶解し、得られた塗布液を電  
荷発生層1が形成されたアルミニウム基板上に浸漬コー  
ティング法で塗布し、120℃において1時間加熱乾燥  
して膜厚20μmの電荷輸送層2を形成した。

【0047】このようにして作製された電子写真感光体

の電子写真特性を下記のようにして測定した。静電複写紙試験装置（川口電機製：エレクトロスタティックアナライザーEPA-8100）を用いて、常温常湿（20℃、40%RH）の環境下に-6KVのコロナ放電により感光体を帯電させた後、タングステンランプの光を、モノクロメーターを用いて800nmの単色光に分光し、感光体表面上で $1\mu\text{W}/\text{cm}^2$ になるように調節し、照射した。そして、その初期表面電位 $V_0$ （ボルト）、半減露光量 $E_{1/2}$ （ $\text{erg}/\text{cm}^2$ ）を測定し、その後10luxの白色光を感光体表面上に1秒間照射し、残留電位 $V_R$ （ボルト）を測定した。さらに、上記の帯電、露光を1000回繰り返した後の $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、 $V_R$ を測定した。電荷発生層1を構成するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶と結着樹脂および上記の測定結果とその変動量 $\Delta V_0$ 、 $\Delta E_{1/2}$ 、 $\Delta V_R$ を、下記の実施例24～29および比較例2～4と併せて後記の表4、5に示す。

#### 【0048】実施例24

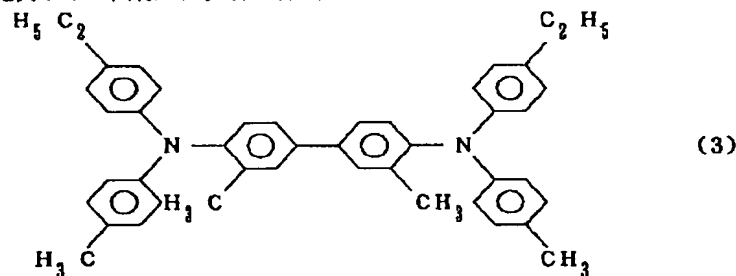
電荷発生層1を構成する前記部分アセトアセタール化ポリビニルブチラール樹脂の代わりに部分ホルマール化ポリビニルブチラール樹脂（積水化学社製：エスレックBX-2）1部を用いた以外は、実施例23と同様の感光体を作製し、同様の測定を行った。

#### 【0049】実施例25

電荷発生層1を構成する前記部分アセトアセタール化ポリビニルブチラール樹脂の代わりにポリエステル樹脂（東洋紡社製：パイロン200）1部を用いた以外は、実施例23と同様の感光体を作製し、同様の測定を行った。

#### 【0050】実施例26

電荷発生層1を構成する前記部分アセトアセタール化ポリビニルブチラール樹脂の代わりにポリメチルメタクリレート樹脂（デュボン社製：エルバサイト2021）1部を用いた以外は、実施例23と同様の感光体を作製 \*



で示されるN, N'-ビス-(p-トリル)-N, N'-ビス-(p-エチルフェニル)-3, 3'-ジメチルベンジジン2部を用いた以外は、実施例21と同様の電荷輸送層2を形成し、作製された感光体について実施例23と同様の測定を行った。

#### 【0055】実施例28

電荷発生層1を構成する前記変性塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の代わりに変性エーテル型ポリエステル樹脂

\*し、同様の測定を行った。

#### 【0051】比較例2

実施例1で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の代わりに合成例1で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を用いた以外は、実施例23と同様の感光体を作製し、同様の測定を行った。

#### 【0052】比較例3

実施例1で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の代わりに合成例2で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を用いた以外は、実施例23と同様の感光体を作製し、同様の測定を行った。

#### 【0053】実施例27

ジルコニウム化合物（マツモト製薬社製：オルガチックスZC540）10部およびシラン化合物（日本ユニカー社製：A1110）1部とi-プロパノール40部およびブタノール20部からなる溶液を浸漬コーティング法でアルミニウム基板上に塗布し、160℃において10分間加熱乾燥して膜厚0.1μmの下引層4を形成した。次いで、実施例1で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶1部を、カルボキシル変性塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体（ユニオンカーバイド社製：VMCH）1部および酢酸n-ブチル100部と混合し、ガラスビーズと共にペイントシェーカーで1時間処理して共重合体溶液中に分散させた。得られた塗布液を浸漬コーティング法で上記下引層4上に塗布し、100℃において10分間加熱乾燥して膜厚0.2μmの電荷発生層1を形成した。なお、分散後の前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の結晶型はX線回折によって分散前の結晶型と比較して変化していないことを確認した。

【0054】そして、構造式(1)で示されるN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-(m-トリル)ベンジジンに代えて下記構造式(3)

【化3】

ル共重合体の代わりにフェノキシ樹脂（ユニオンカーバイド社製：PKHH）1部とシクロヘキサノン100部を用いた以外は、実施例27と同様の感光体を作製し、同様の測定を行った。

#### 【0056】実施例29

電荷発生層1を構成する前記変性塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の代わりに変性エーテル型ポリエステル樹脂

(富士写真フィルム社製: STAFIX NLC-2)  
1部とシクロヘキサノン100部を用いた以外は、実施例27と同様の感光体を作製し、同様の測定を行った。

【0057】比較例4

実施例1において得られたヒドロキシガリウムフタロシ\*

\*アニン結晶の代わりに合成例1で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を用いた以外は、実施例27と同様の感光体を作製し、同様の測定を行った。

【0058】

【表4】

	電 荷 発 生 層	
	使用する結晶 のX線回折図	結 着 樹 脂
実施例23	図 8	部分アセトアセタール化 ポリビニルブチラール
24	"	部分ホルマール化 ポリビニルブチラール
25	"	ポリエステル
26	"	PMMA
27	"	カルボキシル変性 塩ビ-酢ビ共重合体
28	"	フェノキシ樹脂
29	"	変性エーテル型 ポリエステル
比較例 2	図 5	部分アセトアセタール化 ポリビニルブチラール
3	図 7	部分アセトアセタール化 ポリビニルブチラール
4	図 5	カルボキシル変性 塩ビ-酢ビ共重合体

【0059】

※ ※【表5】

	初期特性 (1回)			維持特性 (1000回)			安定性	耐久性	
	$V_o$ (V)	$E_{1/2}$ (erg/cm <sup>2</sup> )	$V_{RP}$ (V)	$V_o$ (V)	$E_{1/2}$ (erg/cm <sup>2</sup> )	$V_{RP}$ (V)	$\Delta E_{1/2}$ (erg/cm <sup>2</sup> )	$\Delta V_o$ (V)	$\Delta V_{RP}$ (V)
実施例23	-815	2.2	-21	-803	2.5	-26	0.3	12	5
24	-821	2.3	-18	-813	2.5	-24	0.2	8	6
25	-720	3.0	-39	-656	3.9	-52	0.9	64	13
26	-729	3.4	-48	-668	4.2	-63	0.8	61	15
27	-803	1.9	-15	-789	2.2	-22	0.3	14	7
28	-815	2.1	-26	-803	2.3	-30	0.2	12	4
29	-821	1.9	-21	-811	2.0	-25	0.1	10	4
比較例 2	-742	4.3	-32	-673	5.1	-49	0.8	69	17
3	-723	5.2	-47	-655	6.3	-63	1.1	68	16
4	-724	3.7	-28	-651	4.9	-42	1.2	73	14

【0060】実施例30~34

実施例23、24、27~29と同一の条件でドラム型感光体を作製し、この電子写真用感光体を半導体レーザープリンター（富士ゼロックス社製: FX XP-1

5) に装着して複写画像を形成し、複写を1万回繰り返した。その結果を下記の表5に示す。

【0061】

【表6】

	CGL塗膜性	画 質 欠 陥	
		1 回	1 万回後
実施例30	良好	なし	なし
31	良好	なし	なし
32	良好	なし	なし
33	良好	なし	なし
34	良好	なし	なし

## 【0062】

【発明の効果】本発明のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶は、前記のように新規な結晶型を有するものであって、感光波長域が長波長まで伸びているため、半導体レーザーを利用するプリンター等の電子写真感光体用光導電材料として非常に有用である。また、上記のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を用いて作製される本発明の電子写真感光体は、高感度で、残留電位が低く、帯電性が高く、かつ繰り返しによる変動が少ないことから、耐久性に優れた感光体として用いることができる。さらに、電荷発生材料としてヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶とその結着樹脂としてポリビニルアセ

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明にかかる電子写真感光体の模式的断面図を示す。

【図2】 本発明にかかる電子写真感光体の別の模式的断面図を示す。

【図3】 本発明にかかる電子写真感光体の他の模式的断面図を示す。

【図4】 本発明にかかる電子写真感光体のさらに他の模式的断面図を示す。

【図5】 合成例1で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を示す。

【図6】 合成例1で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶のIRスペクトル図を示す。

【図7】 合成例2で得られたヒドロキシガリウムフタ

ロシアニン結晶の粉末X線回折図を示す。

【図8】 実施例1で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を示す。

【図9】 実施例1で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶のIRスペクトル図を示す。

【図10】 実施例1で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の可視・赤外域吸収スペクトル図を示す。

【図11】 実施例2で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を示す。

【図12】 実施例3で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を示す。

【図13】 実施例4で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を示す。

【図14】 実施例5で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を示す。

【図15】 実施例6で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を示す。

【図16】 実施例8で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を示す。

【図17】 実施例10で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を示す。

【図18】 実施例11で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を示す。

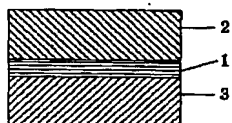
【図19】 実施例12で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を示す。

【図20】 実施例12で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の可視・赤外域吸収スペクトル図を示す。

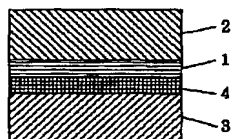
## 【符号の説明】

1……電荷発生層、2……電荷輸送層、3……導電性支持体、4……下引層、5……保護層。

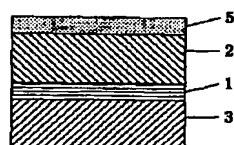
【図1】



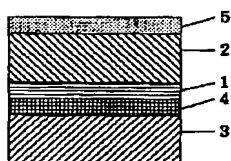
【図2】



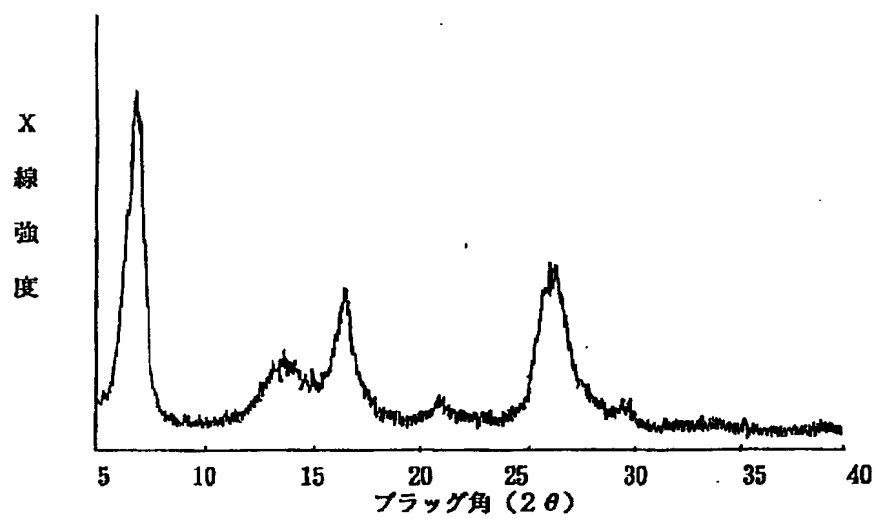
【図3】



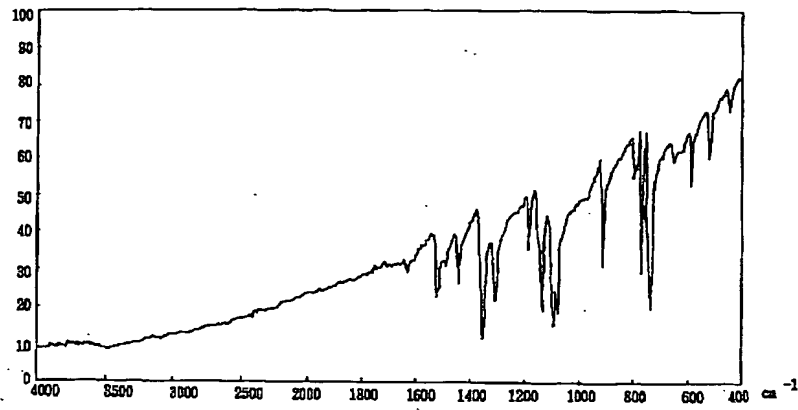
【図4】



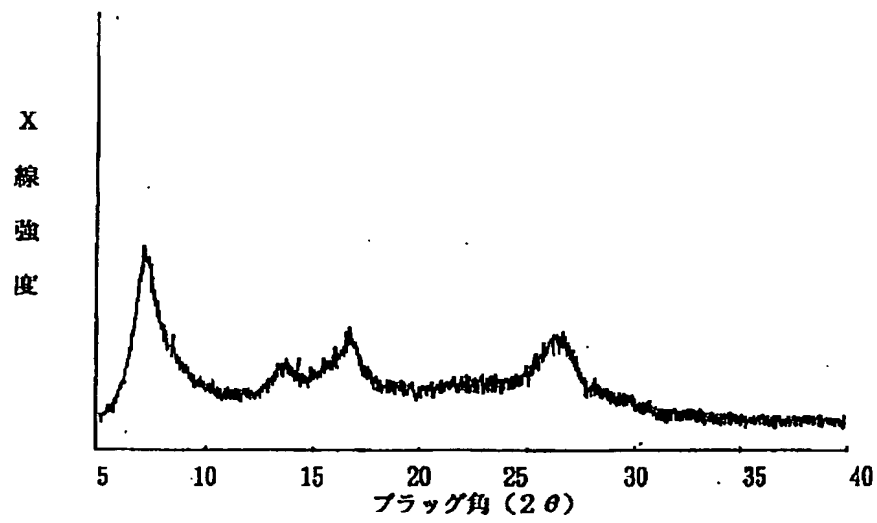
【図5】



【図6】



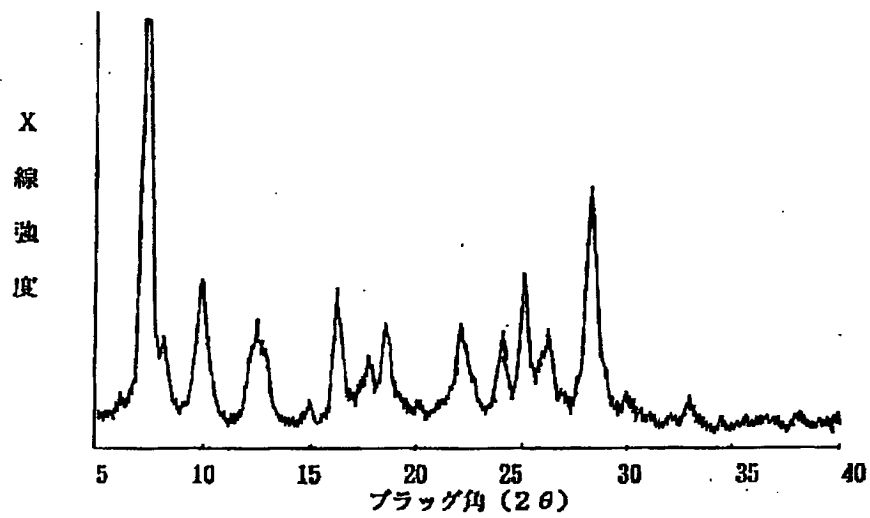
【図7】



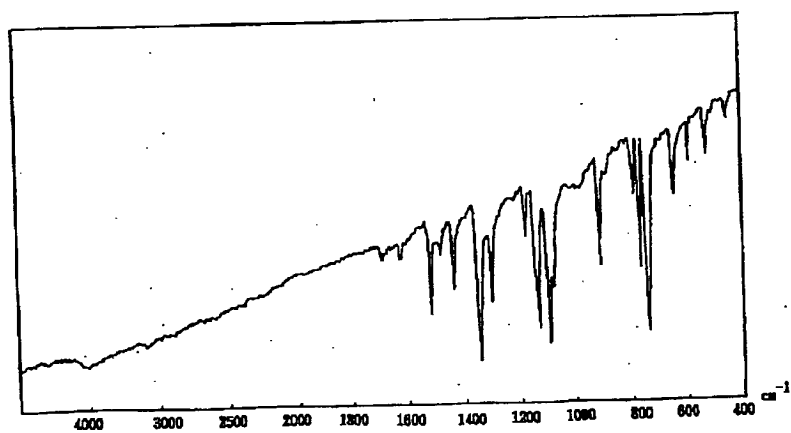
(16)

特開平5-263007

【図8】

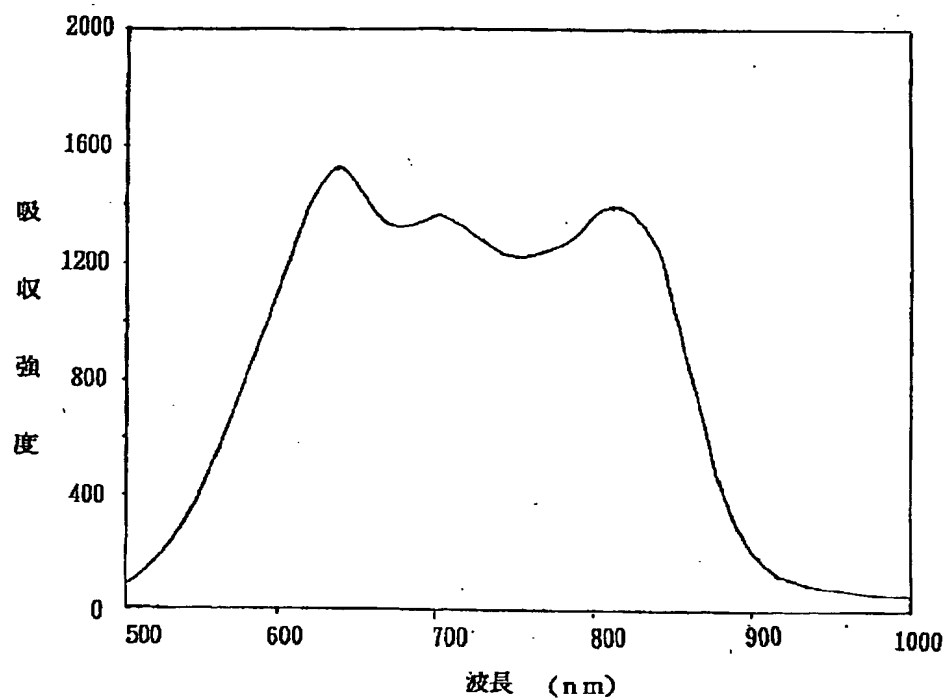


【図9】

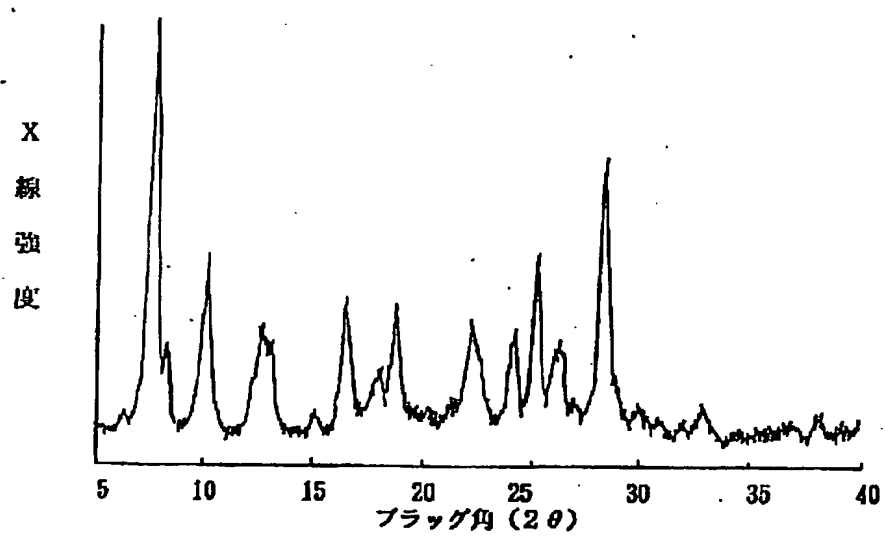




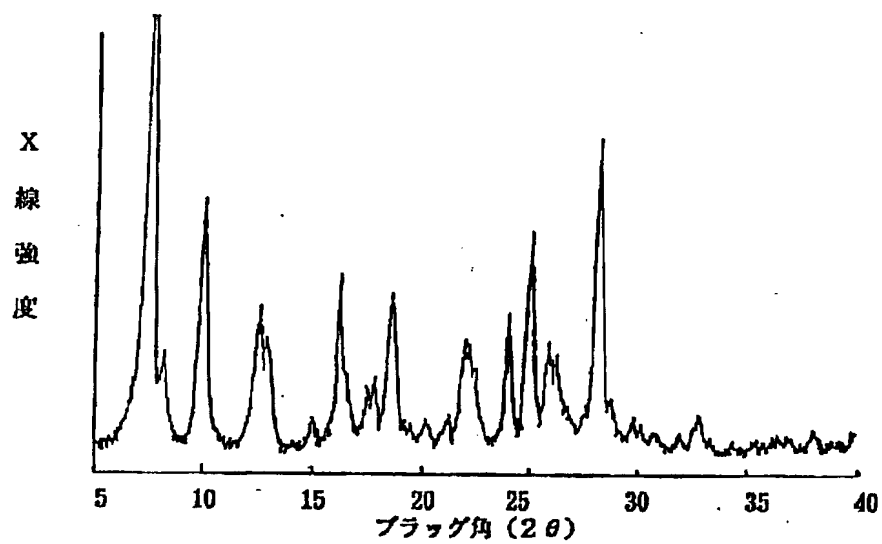
【図10】



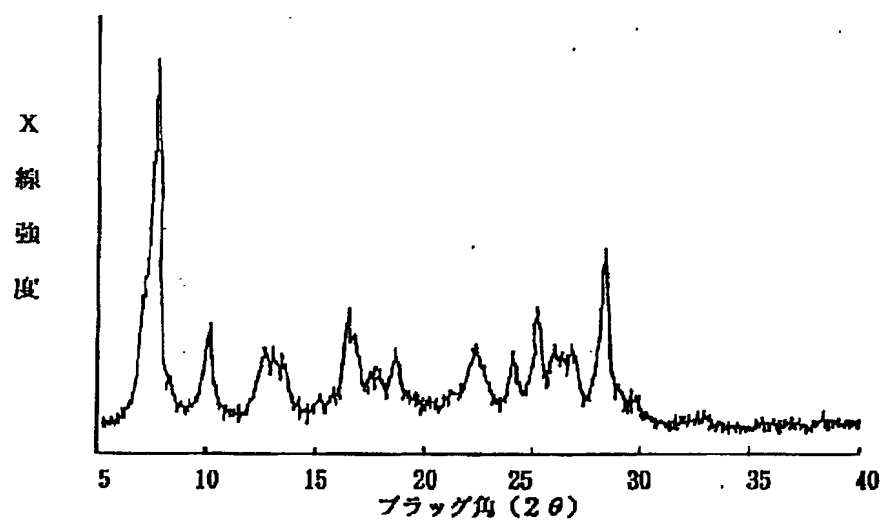
【図11】



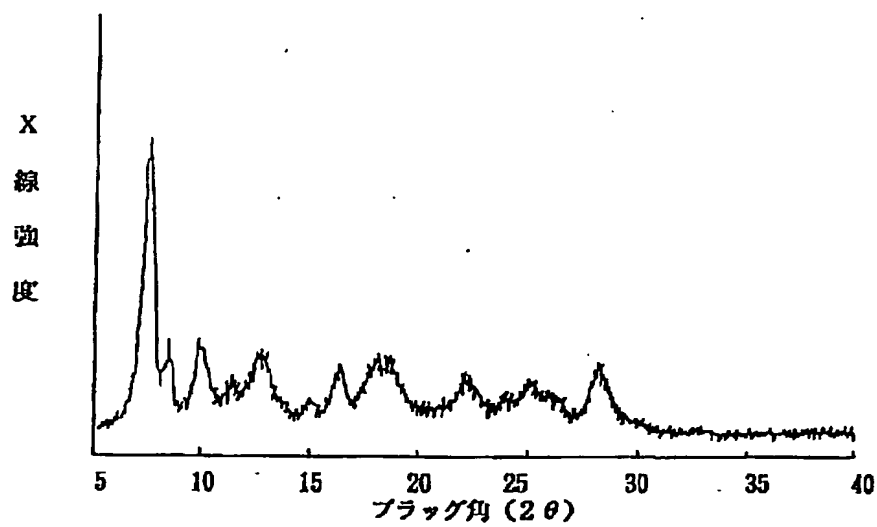
【図12】



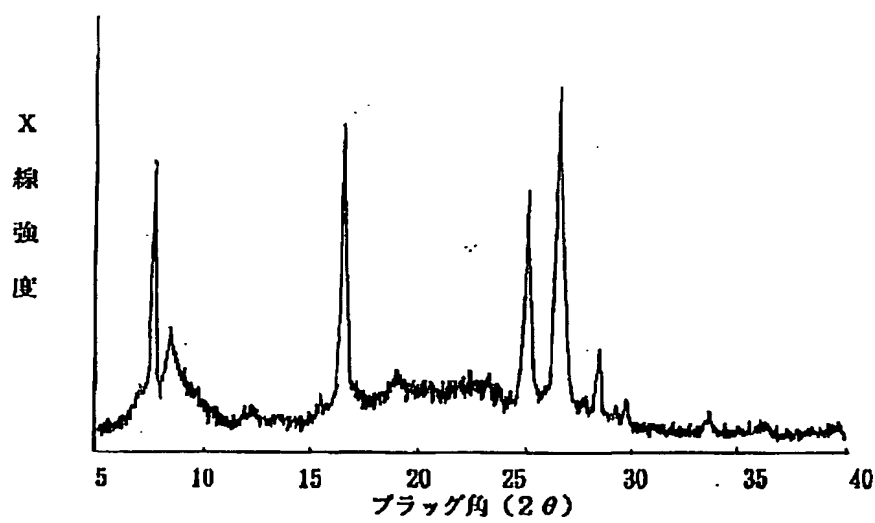
【図13】



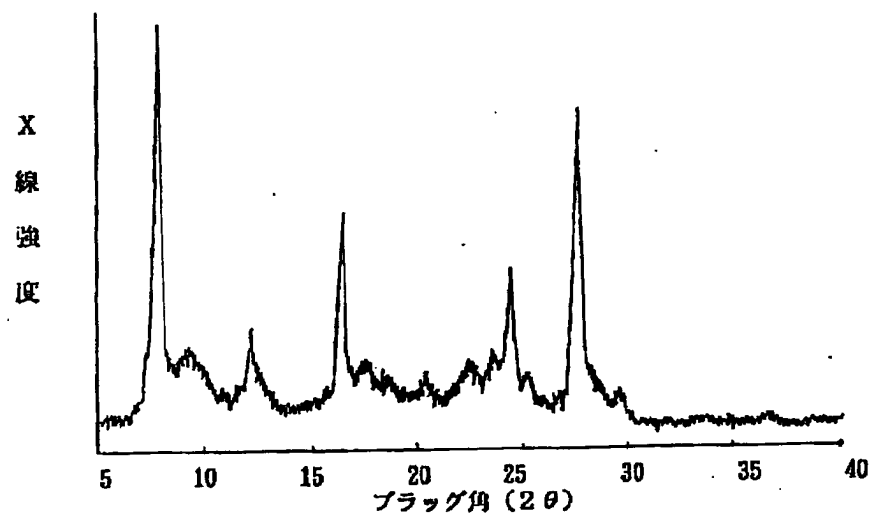
【図14】



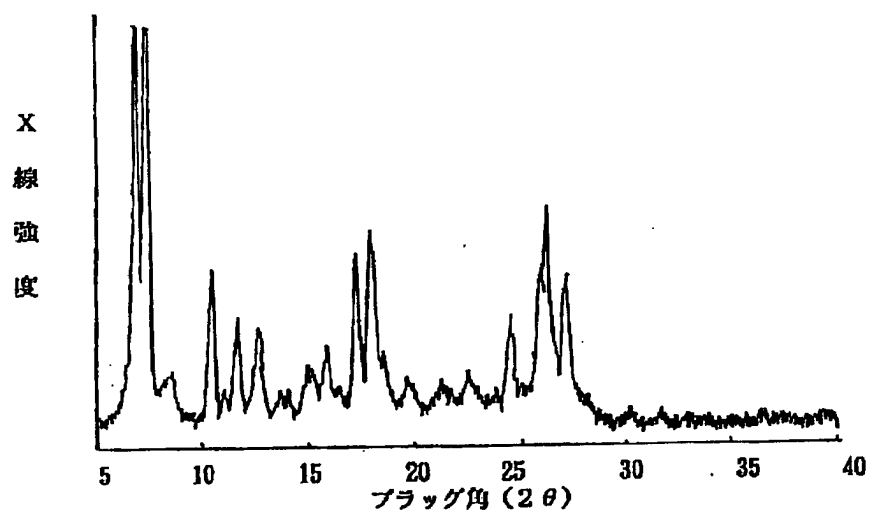
【図15】



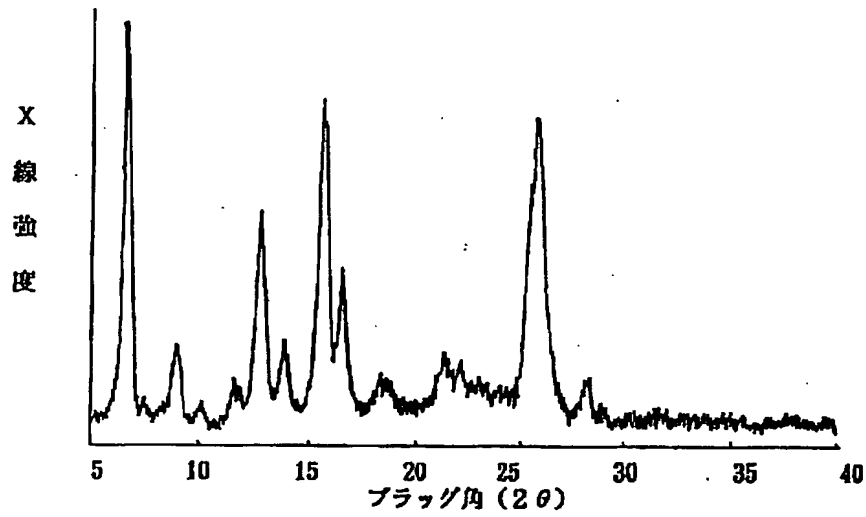
【図16】



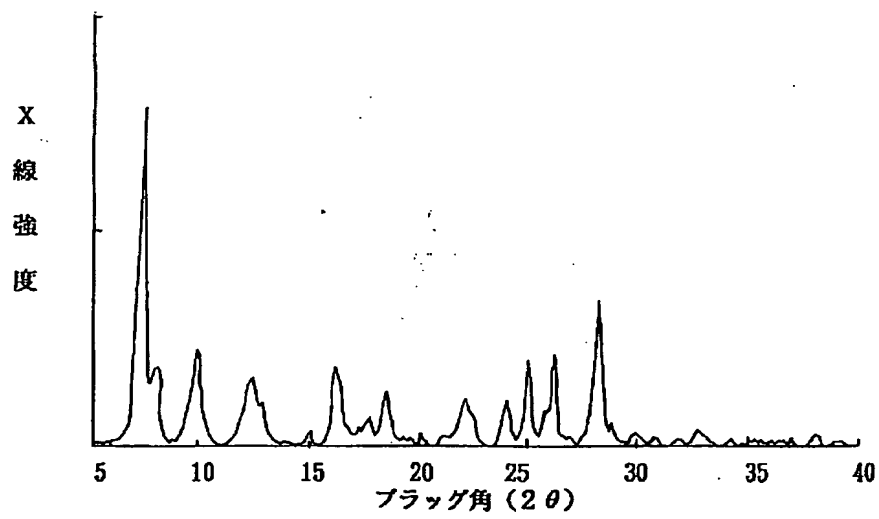
【図17】



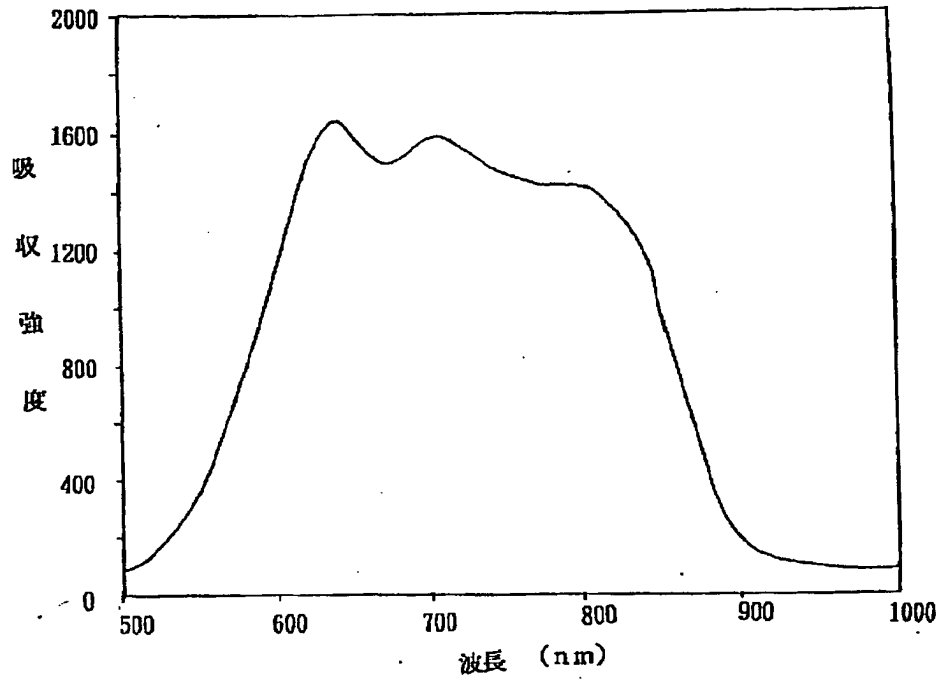
【図18】



【図19】



【図20】



フロントページの続き

(72)発明者 飯島 正和  
 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
 ックス株式会社竹松事業所内  
 (72)発明者 山崎 一夫  
 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
 ックス株式会社竹松事業所内

(72)発明者 真下 清和  
 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
 ックス株式会社竹松事業所内  
 (72)発明者 坂口 泰生  
 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
 ックス株式会社竹松事業所内  
 (72)発明者 石井 徹  
 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
 ックス株式会社竹松事業所内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成11年(1999)7月27日

【公開番号】特開平5-263007  
 【公開日】平成5年(1993)10月12日  
 【年通号数】公開特許公報5-2631  
 【出願番号】特願平4-118524  
 【国際特許分類第6版】

C09B 67/50

G03G 5/06 371

【F I】

C09B 67/50 Z

G03G 5/06 371

【手続補正書】

【提出日】平成10年6月19日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項4】 X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $7.0^\circ$ 、 $7.5^\circ$ 、 $10.5^\circ$ 、 $11.7^\circ$ 、 $12.7^\circ$ 、 $17.3^\circ$ 、 $18.1^\circ$ 、 $24.5^\circ$ 、 $26.2^\circ$ および $27.1^\circ$ に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアン結晶。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】すなわち、本発明は、X線回折スペクトルにおけるブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )のi) $7.5^\circ$ 、 $9.9^\circ$ 、 $12.5^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $18.6^\circ$ 、 $25.1^\circ$ および $28.3^\circ$ 、ii) $7.7^\circ$ 、 $16.5^\circ$ 、 $25.1^\circ$ および $26.6^\circ$ 、iii) $7.9^\circ$ 、 $16.5^\circ$ 、 $24.4^\circ$ および $27.6^\circ$ 、iv) $7.0^\circ$ 、 $7.5^\circ$ 、 $10.5^\circ$ 、 $11.7^\circ$ 、 $12.7^\circ$ 、 $17.3^\circ$ 、 $18.1^\circ$ 、 $24.5^\circ$ 、 $26.2^\circ$ および $27.1^\circ$ 、v) $6.8^\circ$ 、 $12.8^\circ$ 、 $15.8^\circ$ および $26.0^\circ$ またはvi) $7.4^\circ$ 、 $9.9^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $26.2^\circ$ および $28.2^\circ$ にそれぞれ強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニンの新規な結晶にある。本発明は、また、上記i)~vi)のヒドロキシガリウムフタロシアン結晶の少なくとも1種以上からなる電子写真感光体用光導電材料にある。本発明は、さらに、上記i)~vi)のヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を少なくとも1種以上含有する感光層を導

電性支持体上に被覆してなる電子写真感光体にあり、感光層はヒドロキシガリウムフタロシアン結晶ならびにポリビニルアセタール系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、フェノキシ樹脂および変性エーテル型ポリエステル樹脂から選ばれる少なくとも1種よりなる結着樹脂を含有する電荷発生層と電荷輸送層とを順次積層した積層構造のものが特に好ましい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】ii) X線回折スペクトルにおけるブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $7.7^\circ$ 、 $16.5^\circ$ 、 $25.1^\circ$ および $26.6^\circ$ に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を製造する際に使用する溶剤は、アルコール類(メタノール、エタノール等)、多価アルコール類(エチレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール等)、スルホキシド類(ジメチルスルホキシド等)、芳香族類(トルエン、クロロベンゼン等)などがあげられる。

iii) X線回折スペクトルにおけるブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $7.9^\circ$ 、 $16.5^\circ$ 、 $24.4^\circ$ および $27.6^\circ$ に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を製造する際に使用する溶剤は、アミド類(N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等)、有機アミン類(ピリジン、ピペリジン等)、スルホキシド類(ジメチルスルホキシド等)などがあげられる。

iv) X線回折スペクトルにおけるブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $7.0^\circ$ 、 $7.5^\circ$ 、 $10.5^\circ$ 、 $11.7^\circ$ 、 $12.7^\circ$ 、 $17.3^\circ$ 、 $18.1^\circ$ 、 $24.5^\circ$ 、 $26.2^\circ$ および $27.1^\circ$ に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を製造する

際に使用する溶剤は、芳香族アルコール類（ベンジルアルコール等）などがあげられる。

v) X線回折スペクトルにおけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の $6.8^\circ$ 、 $12.8^\circ$ 、 $15.8^\circ$ および $26.0^\circ$ に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を製造する際に使用する溶剤は、多価アルコール類（エチレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール等）などがあげられる。

vi) X線回折スペクトルにおけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の $7.4^\circ$ 、 $9.9^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $26.$

$2^\circ$  および  $28.2^\circ$  に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を製造する際に使用する溶剤は、アミド類（N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸iso-アミル等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルiso-ブチルケトン等）などがあげられる。各ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を製造する際に使用する溶剤は、それらの2種以上混合した混合系または水とそれらの溶剤との混合系などであってもよい。